

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284580

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

---

(51)Int.Cl. C04B 35/622  
B28B 1/30  
C04B 35/46  
H01G 4/12  
H01G 4/30

---

(21)Application number : 2001-092614 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.03.2001 (72)Inventor : SAKURAI TOSHIO  
KANASUGI MASAOKI  
UCHIDA TOMOKO  
SATO SHIGEKI

---

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC GREEN SHEET AND CERAMIC ELECTRONIC PARTS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a ceramic green sheet without building up a crack and capable of making a thick layer in case that a aqueous solvent is used.

**SOLUTION:** In the method for manufacturing the ceramic green sheet that forms the ceramic sheet on a substrate by using a dielectric paint, the method for manufacturing the ceramic green sheet is characterized in that the substrate at least satisfies any property selected from the group consisting of permeability of larger than 0 g/cm<sup>2</sup>s and smaller than 2 g/cm<sup>2</sup>s, a gas cavity diameter of longer than 0.5 μm and shorter than 11 μm and a gas cavity amount of more than 0.05 cc/g and less than 0.63 cc/g.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

”

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of a ceramic green sheet that it is the manufacture approach of the ceramic green sheet which forms a ceramic green sheet on a base using a dielectric coating, and said base is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least. coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 2] The manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1 that said base is characterized by satisfying the following property. coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 3] The manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1 or 2 that said dielectric coating has a dielectric raw material, a water-soluble binder, and solvent water.

[Claim 4] The manufacture approach of ceramic electronic parts that it is the manufacture approach of ceramic electronic parts of having the process which forms a ceramic green sheet on a base using a dielectric coating, and the process which calcinates the component element assembly before baking which carried out the laminating of said ceramic green sheet, and said base is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least.

coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 5] The manufacture approach of ceramic electronic parts according to claim 4 that said base is characterized by satisfying the following property. coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 6] The base for ceramic green sheet manufacture which is a base for applying a dielectric coating and forming a ceramic green sheet, and is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least.

coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 7] The base for ceramic green sheet manufacture according to claim 6 with which said base is characterized by satisfying the following property.

coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[Claim 8] It is the ceramic green sheet which has a water-soluble binder, and average thickness is a 120-micrometer super-\*\*\*\*\* ceramic green sheet.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a ceramic green sheet in which thick-film-izing of a sheet is possible, and the manufacture approach of ceramic electronic parts, without generating a crack, even if it uses a drainage system solvent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to manufacture ceramic electronic parts, such as CR built-in substrate and a stacked type ceramic condenser, the dielectric coating which consists of ceramic powder, binders (acrylic resin, butyral system resin, etc.), a plasticizer, and organic solvents (methylene chloride etc.) is usually prepared first. Next, after it applies this dielectric coating on a PET film and it carries out stoving using a doctor blade method etc., a PET film is exfoliated and a ceramic green sheet is obtained. Next, an internal electrode is printed and dried on this ceramic green sheet, and what carried out the laminating of this is cut in the shape of a chip, it considers as the Green chip, an external electrode is formed after calcinating these Green chips, and electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, are manufactured.

[0003] In manufacturing a stacked type ceramic condenser, based on the desired electrostatic capacity needed as a capacitor, the thickness between layers of the sheet with which an internal electrode is formed is in the range of about 2 micrometers - about 50 micrometers. Moreover, the part in which an internal electrode is not formed is formed in the lateral part in the direction of a laminating of a capacitor chip in a stacked type ceramic condenser.

[0004] The thickness of the dielectric layer corresponding to the part in which this internal electrode is not formed is about hundreds of micrometers, and this part is fabricated using the comparatively thick ceramic green sheet with which the internal electrode is not printed. Since the thickness of the green sheet with which an internal electrode is printed is thin in comparison, if it is going to fabricate a lateral part using the green sheet of this thin film, the number of laminatings will increase, a manufacture man day will increase, and it will lead to increase of a manufacturing cost. In addition, in the ceramic coatings containing an organic solvent, the shaping thickness of a sheet is freely changed in comparison according to the purpose of a use part, and shaping of the sheet of a thick film is also possible in comparison.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, in recent years, not only the problem of the cost concerning an organic solvent but desiccation and atmospheric-air emission of the organic solvent by exhaust air, i.e., the problem of air pollution or warming, and the problem of the cost of solvent recovery equipment is pointed out on the occasion of manufacture of ceramic electronic parts. For this reason, requests to the water-soluble binder which does not use an organic solvent are mounting as a binder for the coating for ceramic green sheets. Also in the water-soluble binder, polyvinyl alcohol is excellent in coating nature as compared with other water-soluble binders, and film reinforcement is high, and since it excels in handling nature, it is used widely.

[0006] However, since polyvinyl alcohol is insoluble to solvents other than water, the main solvent in a coating serves as only water. Since the boiling point is high as compared with an organic solvent, water needs to make drying temperature of a green sheet high. Consequently, it becomes easy to generate a crack at the time of shaping of a ceramic green sheet.

[0007] Therefore, in the organic solvent system coatings, it was very difficult comparatively for that it is possible to fabricate the green sheet of a thick film (for example, 100 micrometers - hundreds of micrometers) using a drainage system coating.

[0008] Moreover, if drying temperature is raised gradually and many hours are not spent, since sheet forming is impossible, there is also a problem that the drying time of sheet forming starts (a rate of drying cannot be gathered).

[0009] The purpose of this invention is offering the manufacture approach of a ceramic green sheet in which thick-film-izing (for example, 120-micrometer \*\*) of a sheet is possible, the manufacture approach of ceramic electronic parts, and the base for ceramic green sheet manufacture, without generating a crack, even if it uses a drainage system solvent.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the manufacture approach of the ceramic green sheet concerning this invention is the manufacture approach of the ceramic green sheet which forms a ceramic green sheet on a base using a dielectric coating, and said base is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least.  
coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore  
diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[0011] The manufacture approach of the ceramic electronic parts concerning this invention is the manufacture approach of ceramic electronic parts of having the process which forms a ceramic green sheet on a base using a dielectric coating, and the process which calcinates the component element assembly before baking which carried out the laminating of said ceramic green sheet, and said base is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least.  
coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore  
diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[0012] The base for ceramic green sheet manufacture concerning this invention is a base for applying a dielectric coating and forming a ceramic green sheet, and is characterized by the thing of the following property for which either is satisfied at least.  
coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore  
diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[0013] Preferably, said base satisfies the following property.  
coefficient-of-water-permeability: -- 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> under -s and pore  
diameter:0.5micrometer -- super- -- less than 11 micrometers and amount of pores:0.05 cc/g -- super- -- less than 0.63 cc/g.

[0014] Preferably, said dielectric coating has a dielectric raw material, a water-soluble binder, and solvent water.

[0015] the ceramic green sheet with which the ceramic green sheet concerning this invention has a water-soluble binder -- it is -- average thickness -- 120-micrometer super-\*\*\*\*\* -- it is characterized by things.

[0016]

[Function] By the former, it was thought that it was difficult to obtain the green sheet of a thick film (for example, 120-micrometer \*\*) in drainage system dielectric coatings. Therefore, in order to have obtained the green sheet of such a thick film, it was obliged to use an organic solvent system dielectric coating. However, when an organic solvent system dielectric coating is used, it may produce various un-arranging, such as a problem of the cost concerning an organic solvent, or air pollution.

[0017] As a result of examining this wholeheartedly paying attention to the base with which a coating is applied, even if this invention persons used the drainage system dielectric coating, they reached [ that the sheet of a thick film can be fabricated, and ] a header and this invention.

[0018] A specific base is used for the medium which applies the dielectric coating at the time of fabricating a ceramic green sheet by the manufacture approach of the ceramic green sheet concerning this invention, and the manufacture approach of ceramic electronic parts. By using a specific base,

even when a drainage system dielectric coating is used, the rate of drying in which the moisture in the coating concerned evaporates is brought forward, and the coating nature at the time of sheet forming improves. For this reason, the thing which have the sufficient reinforcement and the sufficient configuration which are needed also with a drainage system dielectric coating and for which the ceramic green sheet of a thick film (preferably 120-micrometer \*\*, more preferably 140 micrometers or more, still more preferably 160 micrometers or more, especially preferably 250 micrometers or more) is fully fabricated, without producing a crack becomes possible.

[0019] That is, according to this invention, shaping of the thick-film green sheet by the drainage system dielectric coating is attained.

[0020] Especially as ceramic electronic parts, although not limited, a stacked type ceramic condenser, a piezoelectric device, a chip inductor, a chip varistor, a chip thermistor, a chip resistor, other surface mount (SMD) chip mold electronic parts, etc. are illustrated.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on the operation gestalt shown in a drawing.

[0022] The outline sectional view of the stacked type ceramic condenser which drawing 1 requires for 1 operation gestalt of this invention, the graph with which drawing 2 shows the relation between the coefficient of water permeability of a base and the marginal membrane formation thickness of a green sheet, the graph with which drawing 3 shows the relation between the pore diameter of a base and the marginal membrane formation thickness of a green sheet, and drawing 4 are graphs which show the relation between the amount of pores of a base, and the marginal membrane formation thickness of a green sheet.

[0023] As shown in drawing 1, the stacked type ceramic condenser 1 as an example of ceramic electronic parts has the capacitor element body 10 of a configuration of that the laminating of the dielectric layer 2 between layers and the internal electrode layer 3 was carried out by turns. The external electrode 4 of the internal electrode layer 3 arranged by turns inside the component body 10 and the pair through which it flows respectively is formed in the both ends of this capacitor element body 10. Although there is especially no limit in the configuration of the capacitor element body 10, it usually considers as the shape of a rectangular parallelepiped. Moreover, although what is necessary is for there to be especially no limit also in the dimension, and just to consider as a suitable dimension according to an application, it is usually  $x(0.6-5.6\text{mm})$   $(0.3-5.0\text{mm})$   $x$   $(0.3-1.9\text{mm})$  extent.

[0024] The laminating of the internal electrode layer 3 has been carried out so that each end face may be exposed to the front face of two edges where the capacitor element body 10 counters by turns. It is formed in the both ends of the capacitor element body 10, it connects with the exposure end face of the internal electrode layer 3 arranged by turns, and the external electrode 4 of a pair constitutes a capacitor circuit.

[0025] In the capacitor element body 10, outside dielectric layer 2a is arranged in both the outsides edge of the direction of a laminating of the internal electrode layer 3 and the dielectric layer 2 between layers, and the interior of the component body 10 is protected at it.

[0026] Although the presentation of the dielectric layer 2 between layers and outside dielectric layer 2a is not limited especially by this invention, it consists of the following dielectric porcelain constituents, for example. The dielectric porcelain constituent of this operation gestalt has a principal component containing for example, titanate-acid calcium, strontium titanate, barium titanate, etc.

[0027] In the dielectric porcelain constituent of this operation gestalt, the various accessory constituents other than said principal component may be contained. The accessory constituent which includes one or more kinds chosen from the oxide of Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Ba, calcium, Mn, Mg, Cr, Si, and P as an accessory constituent contained with a principal component in a dielectric porcelain constituent is illustrated. By adding an accessory constituent, improvement in the temperature characteristic, low-temperature baking, improvement in dependability, etc. can be aimed at. However, in this invention, the presentation of the dielectric layer 2 between layers is not limited above.

[0028] In addition, although what is necessary is just to determine suitably terms and conditions shown in drawing 1, such as the number of laminatings of the dielectric layer 2 between layers, and

thickness, according to the purpose or an application, with this operation gestalt, the thickness of the dielectric layer 2 between layers is 2 micrometers - about 50 micrometers. Moreover, the thickness of outside dielectric layer 2a is 100 micrometers - about hundreds of micrometers.

[0029] Although especially the electric conduction material contained in the internal electrode layer 3 is not limited, since the component of the dielectric layer 2 between layers has reducibility-proof, base metal can be used for it. As a base metal, nickel, Cu, nickel alloy, or Cu alloy is desirable. When the principal component of the internal electrode layer 3 is set to nickel, the method of calcinating with a hypoxia partial pressure (reducing atmosphere) is taken so that a dielectric may not be returned. On the other hand, technique, like a dielectric shifts the presentation ratio from a SUTOIKIO presentation so that it may not be returned is taken. Although what is necessary is just to determine the thickness of the internal electrode layer 3 suitably according to an application etc., 0.5-5 micrometers is usually about 1-2.5 micrometers preferably.

[0030] Although especially the electric conduction material contained in the external electrode 4 is not limited, Cu, Cu alloy, nickel, nickel alloy, etc. are usually used for it. In addition, of course, Ag, an Ag-Pd alloy, etc. are usable. In addition, cheap nickel, Cu(s), and these alloys can be used with this operation gestalt. Although the thickness of the external electrode 4 should just be suitably determined according to an application etc., it is about 10-50 micrometers preferably.

[0031] Next, the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser concerning 1 operation gestalt of this invention is explained.

[0032] With this operation gestalt, after producing the Green chip by usual print processes and the usual sheet method for having used the paste and calcinating this, it is manufactured by printing or imprinting and calcinating an external electrode. Hereafter, the manufacture approach is explained concretely.

[0033] First, the paste for dielectric layers is prepared. The paste for dielectric layers is constituted from this operation gestalt by the drainage system dielectric coating which has a dielectric raw material, binder resin, and solvent water at least. A plasticizer, a dispersant, a wetting agent, etc. are added by this coating if needed.

[0034] Although the dielectric layer 2 between layers shown in drawing 1 and outside dielectric layer 2a can be fabricated using this paste for dielectric layers, since the case where the green sheet of a thick film (for example, 120-micrometer \*\*) is manufactured is assumed, especially by this invention, the case where thickness fabricates thick outside dielectric layer 2a especially is mainly explained by the following explanation.

[0035] The raw material which constitutes a principal component as a dielectric raw material according to the presentation of the dielectric porcelain constituent mentioned above, and the raw material which constitutes an accessory constituent are used.

[0036] As a raw material which constitutes a principal component, the compound which turns into an oxide by the oxide of Ti, Ba, Sr, calcium, and Zr and/or baking is used. it is chosen out of the compound which turns into an oxide by the oxide of Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti, Sn, W, Ba, calcium, Mn, Mg, Cr, Si, Li, and P, and/or baking as a raw material which constitutes an accessory constituent -- three or more kinds of single oxides or multiple oxides are used preferably.

[ one or more kinds of ]

[0037] As for these raw material powder, a thing with a mean particle diameter of about 0.005-5 micrometers is usually used. What is necessary is just to perform it as follows, in order to obtain a dielectric raw material from such raw material powder. First, a start raw material is blended with a predetermined quantitative ratio, for example, wet blending is carried out with a ball mill etc. Subsequently, it is made to dry with a spray dryer etc., temporary quenching is carried out after that, and the dielectric oxide of the above-mentioned formula which constitutes a principal component is obtained. In addition, 500-1000 degrees C of temporary quenching are 500-1300 degrees C usually preferably performed in air at 800-1000 degrees C still more preferably for about 2 to 10 hours. Subsequently, it grinds until a jet mill or a ball mill makes predetermined particle size, and a dielectric raw material is obtained. An accessory constituent and sintering acid ( $\text{SiO}_2$  or  $\text{Li}_2\text{O}$ ) carry out temporary baking of the principal component independently, and are mixed by the obtained dielectric raw material, respectively.

[0038] What is necessary is just to make the content of the dielectric raw material in a drainage

system dielectric coating into about 55 - 75 % of the weight.

[0039] As binder resin, especially if it is a water-soluble binder, it will not be limited, for example, polyvinyl alcohol, a cellulose, water-soluble acrylic resin, a water-soluble polyvinyl acetal, a water-soluble polyvinyl butyral, water-soluble urethane resin, etc. will be illustrated. What is necessary is just to let the weight rate of binder resin to the dielectric raw material 100 weight section be 4 - 8 weight section extent.

[0040] As a plasticizer, if flexibility is given to a water-soluble binder, it will not be limited especially, for example, triethanolamine (TEA), a polyethylene glycol (PEG), a glycerol, ethylene glycol, triethylene glycol, a trimethyl propane, etc. will be illustrated. What is necessary is just to let the weight rate of a plasticizer to the binder resin 100 weight section be 50 - 150 weight section extent.

[0041] Especially if it is made to distribute as a dispersant so that a fine-particles particle may not be made to condense, it will not be limited, for example, polycarboxylic acid ammonium salt, an allyl compound ether copolymer, benzenesulfonic acid sodium salt, a polyethylene-glycol mold Nonion system dispersant, etc. are illustrated. What is necessary is just to let the weight rate of a dispersant to the dielectric raw material 100 weight section be 0.1 - 2 weight section extent.

[0042] As a wetting agent, especially if the wettability of a fine-particles particle and a dispersion medium is raised, it will not be limited, for example, a polyethylene-glycol mold Nonion system wetting agent, a sulfonic acid type anion system wetting agent, etc. are illustrated. What is necessary is just to let the weight rate of a wetting agent to the dielectric raw material 100 weight section be 0.1 - 2 weight section extent.

[0043] It mixes with a ball mill etc. and the dielectric raw material mentioned above, binder resin, a plasticizer, a dispersant, a wetting agent, and solvent water turn a paste (slurry). In addition, the paste for dielectric layers which consists of drainage system dielectric coatings may be obtained by mixing a dielectric raw material, a dispersant, and a wetting agent primarily with little solvent water, and mixing binder resin, a plasticizer, and the remaining solvent water secondarily after that on the occasion of mixing.

[0044] The base used in order to sheet-ize the paste for dielectric layers is satisfied with this invention of either, even if there are few following properties.

[0045] Preferably, all the following properties are satisfied.

[0046] Coefficient of water permeability: 0 g/cm<sup>2</sup> -s super-2 g/cm<sup>2</sup> They are 0.01 g/cm<sup>2</sup> preferably under -s. It is 2 g/cm<sup>2</sup> more than -s. Under -s

pore diameter: -- 0.5 micrometers -- super- -- less than 11 micrometers -- desirable -- 1 micrometers or more less than 11 micrometers.

amount of pores: -- 0.05 cc/g -- super- -- 0.1 or more cc/g less than 0.63 cc/g and less than 0.63 cc/g.

[0047] The coefficient of water permeability of a base is 0 g/cm<sup>2</sup>. Since moisture does not penetrate from a base that it is -s but it is hard coming to dry, if sheet forming of a thick film (for example, 120-micrometer \*\*) is performed, a crack will occur. If the coefficient of water permeability of a base is too large, since moisture will become easy to penetrate a base and the rate of drying of a coating will become early, if sheet forming of a thick film is performed, a crack will occur, or the coating itself will pass a base, and spreading of a coating will become difficult.

[0048] If the pore diameter of a base is too small, since moisture will not penetrate from a base but it will be hard coming to dry, if sheet forming of a thick film (for example, 120-micrometer \*\*) is performed, a crack will occur. If the pore diameter of a base is too large, since moisture will become easy to penetrate a base and the rate of drying of a coating will become early, if sheet forming of a thick film is performed, a crack will occur, or the coating itself will pass a base, and spreading of a coating will become difficult.

[0049] If the amount of pores of a base is too small, since moisture will not penetrate from a base but it will be hard coming to dry, if sheet forming of a thick film (for example, 120-micrometer \*\*) is performed, a crack will occur. If the amount of pores of a base is too large, since moisture will become easy to penetrate a base and the rate of drying of a coating will become early, if sheet forming of a thick film is performed, a crack will occur, or the coating itself will pass a base, and spreading of a coating will become difficult.

[0050] As a base which has such a specific property a commercial item -- you may use -- for



example, "high needs paper (coefficient-of-water-permeability: -- 0.42g/cm<sup>2</sup> -S --) by Oji Paper Co., Ltd. pore diameter: -- 5.00 micrometers and CH185 (coefficient-of-water-permeability: -- 2.00g/cm<sup>2</sup> -S --) by amount of pores:0.45cc/[g]" Oji Paper Co., Ltd.; pore diameter: -- the "CH185 paper processing (coefficient-of-water-permeability: -- 0.053g/cm<sup>2</sup> -S --) which applied PVB system plastic paint (S lek KX-1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) on 11.00 micrometers and amount of pores:0.63 cc/g pore diameter: -- 3.65 micrometers and "SORUPOA by amount of pores:0.34 cc/g" Teijin, Ltd.; (coefficient-of-water-permeability: -- 0.022g/cm<sup>2</sup> -S --) pore diameter: -- 3.00 micrometers and SORUPOA by amount of pores:0.20 cc/g" Teijin, Ltd.; (coefficient-of-water-permeability: -- 0.022g/cm<sup>2</sup> and S --) pore diameter: -- "SORUPOA processing (coefficient-of-water-permeability: -- 0.010g/cm<sup>2</sup> -S --) which applied PVB system plastic paint (S lek KX-1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) on 3.00 micrometers and amount of pores:0.20 cc/g pore diameter: -- 1.40 micrometers and amount of pores:0.10cc/g"; etc. -- it is illustrated.

[0051] In this invention, on such a specific base, predetermined thickness is made to apply and dry the paste for dielectric layers, and it sheet-izes by the various methods of application, such as a doctor blade method, the gravure method, a spray method, the rolling method, a nozzle process, and a wire.

[0052] 25 degrees C - 70 degrees C of internal temperature of the drying furnace for drying a sheet come out preferably. If drying temperature is too low, desiccation will take time amount, and when drying temperature is too high, it is in the inclination for a crack to tend to go into a sheet.

[0053] Less than 7.5 degrees C /of drying-temperature inclination are [ minute ] a part for part [ for 0.7-degree-C/- ], and 1.07-degree-C/more preferably by part [ for 0.7-degree-C/- ], and 1.7-degree-C/. A green sheet is put in in a drying furnace by conveyance means, such as a conveyor. When the bearer rate is too early, the drying-temperature inclination of the green sheet per unit time amount goes up, moisture evaporation arises rapidly, and it is in the inclination for a crack to tend to go into a sheet. Moreover, although the drying-temperature inclination of the green sheet per unit time amount will fall and it will be hard coming to generate a crack if a bearer rate is too slow, it is in the inclination for productivity to fall.

[0054] The drying time is 30 minutes - 65 minutes still more preferably preferably for 15 minutes to 65 minutes. When the drying time is too short, the drying-temperature inclination of the green sheet per unit time amount goes up, moisture evaporation arises rapidly, and it is in the inclination for a crack to tend to go into a sheet. Moreover, when the drying time is too long, it is in the inclination for productivity to fall.

[0055] the part which constitutes outside dielectric layer 2a which shows the green sheet fabricated as mentioned above to drawing 1 -- it is -- desirable -- 120-micrometer \*\* -- it has still more preferably 140 micrometers or more of 160 micrometers or more of thickness 250 micrometers or more preferably especially more preferably.

[0056] Apart from this green sheet for outside dielectric layers, spreading desiccation of the paste for internal electrode layers used as the internal electrode layer 3 shown in drawing 1 is carried out by the predetermined pattern in the front face of the green sheet for the dielectric layers between layers thinly fabricated by about 2-50 micrometers.

[0057] The paste for internal electrode layers kneads the electric conduction material which it is and was mentioned above and the organic vehicle for forming the internal electrode layer 3 (referring to drawing 1 ), and is prepared.

[0058] Especially a limit does not have the electric conduction material used in case the paste for internal electrodes is manufactured in the configurations, such as the shape of a globular shape and a piece of Lynn, and the thing of these configurations may mix it. Moreover, 0.1-10 micrometers of about 0.2-1-micrometer things should just usually be preferably used for the mean particle diameter of electric conduction material.

[0059] While carrying out the laminating of the green sheet for the dielectric layers between layers with which the paste for internal electrode layers was applied by turns, the laminating of the green sheet for outside dielectric layers is carried out to the outside both ends of the direction of a laminating in a monolayer or a double layer.

[0060] Next, after cutting the layered product obtained by doing in this way in predetermined layered product size and considering it as the Green chip, debinder processing and baking are performed.

And in order to make dielectric layers 2 and 2a reoxidize, it heat-treats.

[0061] Although what is necessary is just to perform debinder processing on condition that usual, when using base metal, such as nickel and nickel alloy, for the conductor ingredient of an internal electrode layer, it is desirable to carry out on condition that the following especially.  
programming-rate: -- 5-300 degrees C/hour -- especially -- 10-50 degrees C/[ an hour and ] and retention temperature: 200-400 degree C -- especially -- 250-350 degrees C and holding-time: -- N2 controlled atmosphere: humidification of was done especially for 1 to 10 hours for 0.5 to 20 hours H2 Mixed gas.

[0062] The following conditions of baking conditions are desirable.

programming-rate: -- 50-500 degrees C/hour -- especially -- 200-300 degrees C/[ an hour and ] and retention temperature: 1100-1300 degree C -- especially -- 1150-1250 degrees C, and holding-time: 0.5 - 8 hours -- especially -- 1 - 3 hours, and cooling rate: -- N2 controlled atmosphere: humidification of was done especially an hour 200-300 degrees C /an hour 50-500 degrees C / H2 Mixed gas etc.

[0063] However, especially the oxygen tension in the air ambient atmosphere at the time of baking is 10<sup>-2</sup> to 10<sup>-8</sup> Pa. It is desirable to carry out in Pa. It is in the inclination for an internal electrode layer to oxidize if said range is exceeded, and when oxygen tension is too low not much, the electric conduction material of an internal electrode layer is in a lifting and the inclination which breaks off about abnormality sintering.

[0064] As for heat treatment after performing such baking, it is desirable to perform still more preferably retention temperature or 1000 degrees C or more of maximum temperatures as 1000-1100 degrees C preferably. It is in the inclination for nickel of an internal electrode to oxidize if it is in the inclination for an insulation resistance life to become [ the retention temperature at the time of heat treatment, or a maximum temperature ] short since said under range of oxidation of a dielectric raw material is inadequate and said range is surpassed, and to react not only with capacity falling but with a dielectric base, and for a life to also become short. The oxygen tension in the case of heat treatment is oxygen tension higher than the reducing atmosphere at the time of baking, and is ten to 2 Pa - 1Pa more preferably ten to 3 Pa - 1Pa. Under in said range, when reoxidation of a dielectric layer 2 is difficult and surpasses said range, it is in the inclination for the internal electrode layer 3 to oxidize.

[0065] And the following conditions of other heat treatment conditions are desirable.

holding-time: -- 0 - 6 hours -- especially -- 2 - 5 hours, and cooling rate: -- N2 gas: humidification of was especially done for ambient atmospheres an hour 100-300 degrees C /an hour 50-500 degrees C / Gas etc.

[0066] In addition, N2 What is necessary is just to use WETTA etc., in order to humidify gas, mixed gas, etc. In this case, about 0-75 degrees C of water temperature are desirable. Moreover, debinder processing, baking, and heat treatment may perform each continuously, or may be performed independently. It is desirable to change an ambient atmosphere after debinder processing, when it calcinates by having changed [ without cooling ] the ambient atmosphere and carried out the temperature up to the retention temperature in the case of baking continuously, it subsequently cools and the retention temperature of heat treatment is reached when performing these continuously, and to heat-treat. On the other hand, when performing these independently, baking is faced, and it is N2 to the retention temperature at the time of debinder processing. Gas or N2 humidified After it is desirable to change an ambient atmosphere and to continue a temperature up further, after carrying out a temperature up under a gas ambient atmosphere and it cools to the retention temperature at the time of heat treatment, it is N2 again. Gas or N2 humidified It is desirable to change into a gas ambient atmosphere and to continue cooling. Moreover, heat treatment is faced and it is N2. N2 which could change the ambient atmosphere and humidified all the processes of heat treatment after carrying out a temperature up to retention temperature under a gas ambient atmosphere It is good also as a gas ambient atmosphere.

[0067] Thus, end-face polish is given to the obtained sintered compact (component body 10) in barrel finishing, sand PURASUTO, etc., the paste for external electrodes can be burned on it, and the external electrode 4 is formed. The baking conditions of the paste for external electrodes are humidified N2. H2 It is desirable to consider as for [ 10 minutes ] - about 1 hour at 600-800 degrees

C in mixed gas. And a pad layer is formed by performing plating etc. on the external electrode 4 if needed. In addition, what is necessary is just to prepare the paste for external electrodes like the above-mentioned paste for internal electrode layers.

[0068] Thus, the stacked type ceramic condenser of manufactured this invention is mounted on a printed circuit board etc. with a pewter etc., and is used for various electronic equipment etc.

[0069] By the manufacture approach of the ceramic green sheet concerning this operation gestalt, and the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser Using a drainage system solvent, since a specific base is used as a spreading medium of a drainage system dielectric coating It is a thick film (it \*\* 120 micrometers preferably) in 10 minutes with the sufficient reinforcement and the sufficient configuration which are needed. It becomes possible to fabricate especially 160 micrometers or more of 140 micrometers or more of ceramic green sheets 250 micrometers or more preferably still more preferably more preferably, without producing a crack. Therefore, in order to fabricate outside dielectric layer 2a in the capacitor 1 shown in drawing 1 , the need of carrying out the laminating of many thin green sheets is lost, and it contributes to reduction of production processes, and reduction of a manufacturing cost.

[0070] And since according to this operation gestalt it faces manufacturing a ceramic green sheet and an organic solvent is not used, it can prevent various un-arranging according to using an organic solvent.

[0071] As mentioned above, although the operation gestalt of this invention has been explained, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in the mode which becomes various within limits which are not limited to such an operation gestalt at all, and do not deviate from the summary of this invention.

[0072] For example, with the operation gestalt mentioned above, although outside dielectric layer 2a is fabricated using a specific base, you may use for shaping of the dielectric layer 2 between layers if needed.

[0073] Moreover, for example, as ceramic electronic parts manufactured using the specific base of this invention, as shown in drawing 1 , the internal electrode layer 3 is not limited to the stacked type ceramic condenser which have carried out the laminating. In drawing 1 , although the laminating of many internal electrode layers 3 has been carried out, the capacitor by which the laminating only of one pair or two or more pairs is not carried out, and other electronic parts also have an internal electrode. Also in such a case, it is required to make thickness of outside dielectric layer 2a into sufficient thickness, and it contributes greatly to reduction of a manufacture man day, and reduction of a manufacturing cost that the part can be constituted from a layered product of not the layered product of many green sheets but a monolayer or two or more green sheets.

[0074]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on a still more detailed example, this invention is not limited to these examples.

[0075] an example 1 -- first -- as a start raw material base material -- BaTiO<sub>3</sub> (BT-05 powder / Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) It used. BaTiO<sub>3</sub> Mean particle diameter is 0.86 micrometers and specific surface area is 2 2.3m at a BET value. It was /g. It is SiO (Ba, calcium)<sub>3</sub> to this base material. : 1.48 % of the weight, Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 1.01 % of the weight, MgCO<sub>3</sub> : 0.72 % of the weight, Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 0.13 % of the weight and V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> : Wet grinding of the 0.045 % of the weight was respectively carried out with the ball mill for 16 hours, and the dielectric raw material was obtained.

[0076] With the compounding ratio shown below, ball mill mixing was carried out using the ball made from a zirconia, and the obtained dielectric raw material was slurred and was used as the coating. That is, the obtained dielectric raw material:100 weight section, the polycarboxylic acid ammonium (dispersant / Sannopuko SN5468):2 weight section, the polyethylene-glycol mold Nonion system wetting-agent (Sannopuko SN sentiment 366):0.4 weight section, and the solvent water (ion exchange water):17.5 weight section were first mixed primarily with the ball mill for 16 hours, and primary mixed liquor was obtained. Subsequently, the polyvinyl-alcohol (binder resin / PVA217 by Kuraray Co., Ltd. S 18% water solutions):6 weight section, the triethanolamine (a plasticizer / best TEA made from Pure Chemistry):55 weight section, and solvent water: 27.3 was secondarily mixed with the ball mill into said primary mixed liquor for 16 hours, and the drainage system dielectric coating sample was obtained.

[0077] After applying the obtained coating sample by various thickness by the bar coating machine, it was made to dry for 15 minutes at 50 degrees C on the high needs paper (coefficient-of-water-permeability [ the Oji Paper Co., Ltd. make and ]:0.42g/cm<sup>2</sup> -S, a pore diameter: 5.00 micrometers, amount of pores:0.45 cc/g) as a base fixed on the stainless plate, and the coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated on it, respectively.

[0078] The coating leakage at the time of spreading was evaluated as follows. The coating was applied to the base fixed on the stainless plate in the bar coating machine, and it was left for 15 minutes at the room temperature. That in which the coating penetrated the base and adhered to the stainless plate after that was evaluated as "those with coating leakage", and that in which a coating did not penetrate a base and had not adhered to a stainless plate was evaluated as "with no coating leakage." In addition, viewing performed existence of coating leakage. Consequently, there was no coating leakage.

[0079] Marginal thickness was judged as follows. The spreading thickness on a base is changed with 50 micrometers, 100 micrometers, 120 micrometers, 140 micrometers, 160 micrometers, 180 micrometers, and 250 micrometers, and the existence of membrane formation after sheet desiccation was evaluated. However, when a crack occurred, it removed from marginal thickness. In addition, viewing performed evaluation of the marginal thickness which can form membranes. Consequently, marginal thickness was 160 micrometers.

[0080] The rate of drying of a coating was evaluated as follows. The coating was applied to the base fixed on the stainless plate so that it might become the thickness of 250 micrometers in a bar coating machine, and it was made to dry it for 5 minutes at 50 degrees C. Here, the weight rate of change ( $(W1-W2/W1) \times 100$ ) at the time of setting coating weight immediately after spreading equivalent to 250 micrometers in thickness to W1, and setting coating weight after desiccation to W2 was computed. Consequently, weight rate of change was 14.6%.

[0081] In addition, it computed the coefficient of water permeability by the coefficient of water permeability of a base having inserted the base into the stainless steel electrode holder KST47 (Toyo Roshi Kaisha, Ltd. make) with a tank, having measured the duration when filtering 200g of water under 0.1MPa pressurization, and having converted this into per - unit time amount per unit area. The pore diameter and the amount of pores of a base were measured using the mercury porosimeter (the product made from CE INSTRUMENTS, PASCAL140, PASCAL440).

[0082] The coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used CH185 paper processing (coefficient of water permeability: 0.053g/cm<sup>2</sup> -S, pore diameter:3.65micrometer, amount of pores:0.34 cc/g) which applied PVB system plastic paint (S lek KX-1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) on CH185 (Oji Paper Co., Ltd. make) as example 2 base. Consequently, there was no coating leakage. Marginal thickness was 180 micrometers. The weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was 12.5%.

[0083] As example 3 base, the coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used SORUPOA (coefficient-of-water-permeability [ the Teijin, Ltd. make and ]:0.022g/cm<sup>2</sup> -S, a pore diameter: 3.00 micrometers, amount of pores:0.20 cc/g). Consequently, there was no coating leakage. Marginal thickness was 250 micrometers. The weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was 11.6%.

[0084] The coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used the SORUPOA processing (coefficient of water permeability: 0.010g/cm<sup>2</sup> -S, pore diameter:1.40micrometer, amount of pores:0.10 cc/g) which applied PVB system plastic paint (S lek KX-1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) on SORUPOA (Teijin, Ltd. make) as example 4 base. Consequently, there was no coating leakage. Marginal thickness was 140 micrometers. The weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was 10.1%.

[0085] As example of comparison 1 base, the coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used PH50 (coefficient-of-water-permeability [ the Hokuetsu Paper Mills, Ltd. make

and ]:8.00g/cm<sup>2</sup> -S, a pore diameter: micrometers [ 30.00 ], amount of pores:3.00 cc/g). Consequently, coating leakage was able to arise, marginal thickness could not be judged and the weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was not able to be computed, either.

[0086] As example of comparison 2 base, the coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used CH185 (coefficient-of-water-permeability [ the Oji Paper Co., Ltd. make and ]:2.00g/cm<sup>2</sup> -S, a pore diameter: micrometers [ 11.00 ], amount of pores:0.63 cc/g).

Consequently, there was no coating leakage. Marginal thickness was 100 micrometers. The weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was 16.0%.

[0087] As example of comparison 3 base, the coating leakage at the time of spreading, marginal thickness, and the rate of drying of a coating were evaluated like the example 1, respectively except having used SERAPIRU BM-2 (coefficient-of-water-permeability [ a PET film, Oriental metallizing company make, and ]:0g/cm<sup>2</sup> -S, a pore diameter: 0.5 micrometers, amount of pores:0.05 cc/g).

Consequently, there was no coating leakage. Marginal thickness was 120 micrometers. The weight rate of change before and behind the desiccation about the rate of drying of a coating was 9.0%.

[0088] These results are shown in Table 1 and drawing 2 -4.

[0089]

[Table 1]

表 1

	基体				評価		
	種類	透水率 g/cm <sup>2</sup> ・s	気孔径 μm	気孔量 cc/g	塗料漏れ	限界成膜厚み μm	重量変化率 %
実施例1	ハニース紙	0.420	5.00	0.45	無し	160	14.6
実施例2	CH185紙処理	0.053	3.65	0.34	無し	180	12.5
実施例3	ソルホア	0.022	3.00	0.20	無し	250	11.6
実施例4	ソルホア処理	0.010	1.40	0.10	無し	140	10.1
比較例1	PH50	8.000	30.00	3.00	有り	—	—
比較例2	CH185	2.000	11.00	0.63	無し	100	16.0
比較例3	PETフィルム	0.000	0.50	0.05	無し	120	9.0

[0090] From Table 1 and drawing 2, the coefficient of water permeability of a base is 2 0g/cm. -s super-2 g/cm<sup>2</sup> When it was under -s, it has checked that the ceramic green sheet of a drainage system was made into a thick film (120-micrometer \*\*). Table 1 and drawing 3 -- the pore diameter of a base -- 0.5 micrometers -- super- -- when it was less than 11 micrometers, it has checked that the ceramic green sheet of a drainage system was made into a thick film (120-micrometer \*\*). Table 1 and drawing 4 -- the amount of pores of a base -- 0.05cc/g -- super- -- when it was less than 0.63cc/g, it has checked that a ceramic green sheet was made into a thick film (120-micrometer \*\*). That is, like this example, when using the specific base, it has checked that the green sheet of a thick film could be fabricated also with a drainage system dielectric coating.

[0091]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the manufacture approach of a ceramic green sheet in which thick-film-izing of a sheet is possible, the manufacture approach of ceramic electronic parts, and the base for ceramic green sheet manufacture can be offered, without generating a crack, even if it uses a drainage system solvent.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the outline sectional view of the stacked type ceramic condenser concerning 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] Drawing 2 is a graph which shows the relation between the coefficient of water permeability of a base, and the marginal membrane formation thickness of a green sheet.

[Drawing 3] Drawing 3 is a graph which shows the relation between the pore diameter of a base, and the marginal membrane formation thickness of a green sheet.

[Drawing 4] Drawing 4 is a graph which shows the relation between the amount of pores of a base, and the marginal membrane formation thickness of a green sheet.

[Description of Notations]

- 1 -- Stacked type ceramic condenser
- 2 -- Dielectric layer between layers
- 2a-- Outside dielectric layer
- 3 -- Internal electrode layer
- 4 -- External electrode
- 10 -- Capacitor element body

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

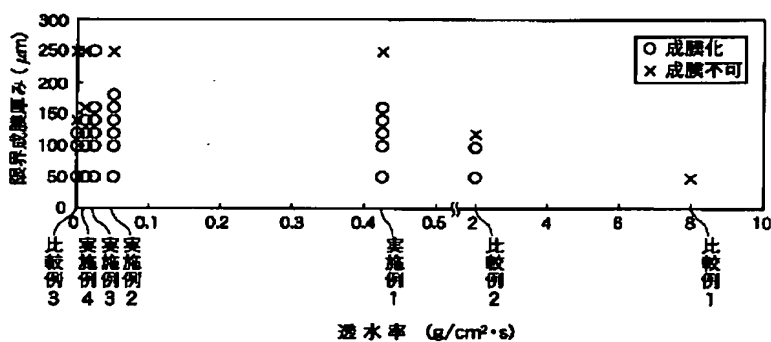
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

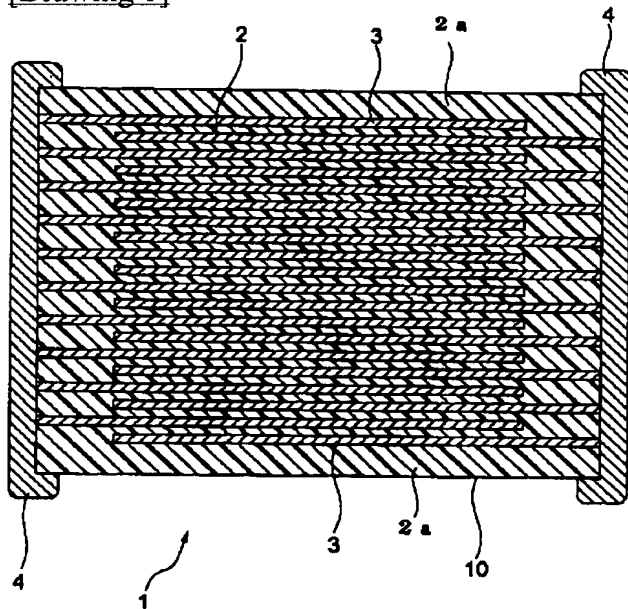
## DRAWINGS

[Drawing 2]

图 2

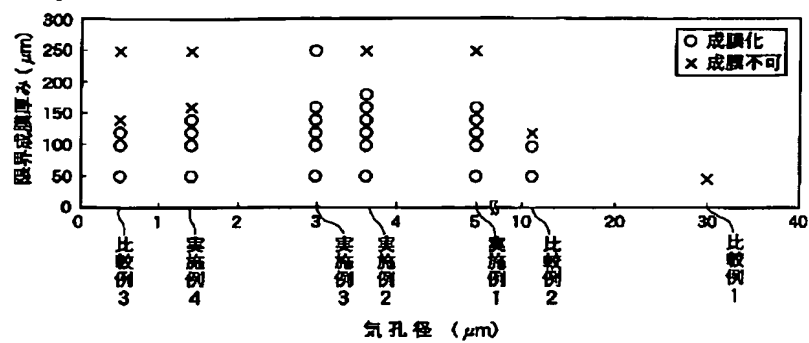


[Drawing 1]



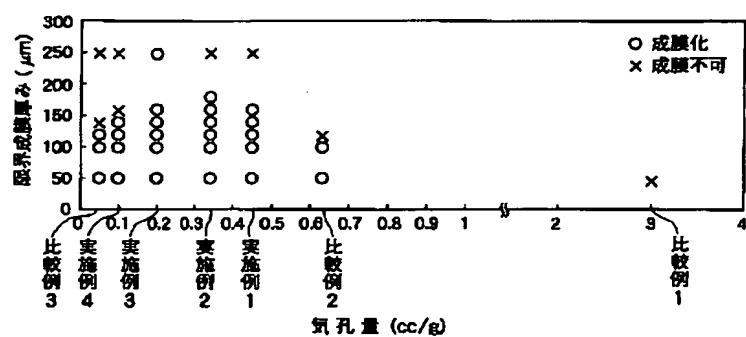
[Drawing 3]

図 3



[Drawing 4]

図 4



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-284580  
(P2002-284580A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 4 B 35/622		B 2 8 B 1/30	1 0 1 4 G 0 3 0
B 2 8 B 1/30	1 0 1	C 0 4 B 35/48	D 4 G 0 3 1
C 0 4 B 35/48		H 0 1 G 4/12	3 6 4 4 G 0 5 2
H 0 1 G 4/12	3 6 4	4/30	3 1 1 F 5 E 0 0 1
4/30	3 1 1	C 0 4 B 35/00	G 5 E 0 8 2
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)	

(21) 出願番号 特願2001-92814(P2001-92814)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)

(71) 出願人 000003087

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 櫻井 俊雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 金杉 将明

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシートの製造方法およびセラミック電子部品の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 水系溶剤を用いてもクラックを発生させることなくシートの厚膜化が可能なセラミックグリーンシートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 誘電体塗料を用いて基体上にセラミックグリーンシートを形成するセラミックグリーンシートの製造方法であって、前記基体が、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体塗料を用いて基体上にセラミックグリーンシートを形成するセラミックグリーンシートの製造方法であって、前記基体が、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項2】 前記基体が、下記特性を満足することを特徴とする請求項1に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項3】 前記誘電体塗料が、誘電体原料と、水溶性バインダと、溶剤水とを有する請求項1または2に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項4】 誘電体塗料を用いて基体上にセラミックグリーンシートを形成する工程と、前記セラミックグリーンシートを積層した焼成前素子素体を焼成する工程とを有するセラミック電子部品の製造方法であって、

前記基体が、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。

透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項5】 前記基体が、下記特性を満足することを特徴とする請求項4に記載のセラミック電子部品の製造方法。透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項6】 誘電体塗料を塗布してセラミックグリーンシートを形成するための基体であって、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とするセラミックグリーンシート製造用基体。

透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項7】 前記基体が、下記特性を満足することを特徴とする請求項6に記載のセラミックグリーンシート製造用基体。

透水率： $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未

満、

気孔径： $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、

気孔量： $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【請求項8】 水溶性バインダを有するセラミックグリーンシートであって、平均厚みが  $120\text{ }\mu\text{m}$  超であるセラミックグリーンシート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水系溶剤を用いてもクラックを発生させることなくシートの厚膜化が可能なセラミックグリーンシートの製造方法、およびセラミック電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 CR内蔵型基板、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品を製造するには、通常、まずセラミック粉末、バインダ（アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂など）、可塑剤および有機溶剤（塩化メチレンなど）からなる誘電体塗料を準備する。次に、この誘電体塗料を、ドクターブレード法などを用いてPETフィルム上に塗布し、加熱乾燥させた後、PETフィルムを剥離してセラミックグリーンシートを得る。次に、このセラミックグリーンシート上に内部電極を印刷して乾燥させ、これを積層したものをチップ状に切断してグリーンチップとし、これらのグリーンチップを焼成後、外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサなどの電子部品を製造する。

【0003】 積層セラミックコンデンサを製造する場合には、コンデンサとして必要とされる所望の静電容量に基づき、内部電極が形成されるシートの層間厚みは、約  $2\text{ }\mu\text{m}$  ～  $50\text{ }\mu\text{m}$  程度の範囲にある。また、積層セラミックコンデンサでは、コンデンサチップの積層方向における外側部分には、内部電極が形成されない部分が形成される。

【0004】 この内部電極が形成されない部分に対応する誘電体層の厚みは、数百  $\mu\text{m}$  程度であり、この部分は、内部電極が印刷されていない比較的厚いセラミックグリーンシートを用いて成形される。内部電極が印刷されるグリーンシートの厚みは、比較的薄いので、この薄膜のグリーンシートを用いて、外側部分を成形しようとすると、積層数が多くなり、製造工数が増大し、製造コストの増大につながる。なお、有機溶剤を含むセラミック塗料では、シートの成形厚みが、使用部位の目的に応じて、比較的自由に換えられ、比較的厚膜のシートの成形も可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 一方、近年では、セラミック電子部品の製造に際し、有機溶剤にかかるコストの問題のみでなく、乾燥および排気による有機溶剤の大気放出、すなわち大気汚染や温暖化の問題、あるいは溶剤回収装置のコストの問題が指摘されている。このた

め、セラミックグリーンシート用塗料のためのバインダとして、有機溶剤を使用しない水溶性バインダへの要望が高まっている。水溶性バインダの中でも、ポリビニルアルコールが、他の水溶性バインダと比較して、塗工性に優れ、フィルム強度が高く、取扱い性に優れるために広く用いられている。

【0006】しかしながら、ポリビニルアルコールは、水以外の溶剤には不溶であるため、塗料中の主溶剤は水のみとなる。水は、有機溶剤に比較して沸点が高いため、グリーンシートの乾燥温度を高くする必要がある。その結果、セラミックグリーンシートの成形時に、クラックが発生しやすくなる。

【0007】よって、有機溶剤系塗料では可能となっている比較的厚膜（たとえば100 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ ）のグリーンシートを、水系塗料を用いて成形するのは極めて困難であった。

【0008】また、乾燥温度を徐々に上昇させて時間をかけていかないと、シート成形が不可能なため、シート成形の乾燥時間がかかる（乾燥速度を上げることができない）といった問題もある。

【0009】本発明の目的は、水系溶剤を用いてもクラックを発生させることなくシートの厚膜化（たとえば120 $\mu\text{m}$ 超）が可能なセラミックグリーンシートの製造方法、セラミック電子部品の製造方法、およびセラミックグリーンシート製造用基体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係るセラミックグリーンシートの製造方法は、誘電体塗料を用いて基体上にセラミックグリーンシートを形成するセラミックグリーンシートの製造方法であって、前記基体が、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とする。

透水率：0 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s超2 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s未満、

気孔径：0.5 $\mu\text{m}$ 超11 $\mu\text{m}$ 未満、

気孔量：0.05 $\text{cc}/\text{g}$ 超0.63 $\text{cc}/\text{g}$ 未満。

【0011】本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、誘電体塗料を用いて基体上にセラミックグリーンシートを形成する工程と、前記セラミックグリーンシートを積層した焼成前素子素体を焼成する工程とを有するセラミック電子部品の製造方法であって、前記基体が、下記特性の少なくともいずれかを満足することを特徴とする。

透水率：0 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s超2 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s未満、

気孔径：0.5 $\mu\text{m}$ 超11 $\mu\text{m}$ 未満、

気孔量：0.05 $\text{cc}/\text{g}$ 超0.63 $\text{cc}/\text{g}$ 未満。

【0012】本発明に係るセラミックグリーンシート製造用基体は、誘電体塗料を塗布してセラミックグリーンシートを形成するための基体であって、下記特性の少な

くともいずれかを満足することを特徴とする。

透水率：0 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s超2 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s未満、

気孔径：0.5 $\mu\text{m}$ 超11 $\mu\text{m}$ 未満、

気孔量：0.05 $\text{cc}/\text{g}$ 超0.63 $\text{cc}/\text{g}$ 未満。

【0013】好ましくは、前記基体が、下記特性を満足する。

透水率：0 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s超2 $\text{g}/\text{cm}^2$ ・s未満、

気孔径：0.5 $\mu\text{m}$ 超11 $\mu\text{m}$ 未満、

気孔量：0.05 $\text{cc}/\text{g}$ 超0.63 $\text{cc}/\text{g}$ 未満。

【0014】好ましくは、前記誘電体塗料が、誘電体原料と、水溶性バインダと、溶剤とを有する。

【0015】本発明に係るセラミックグリーンシートは、水溶性バインダを有するセラミックグリーンシートであって、平均厚みが120 $\mu\text{m}$ 超であることを特徴とする。

【0016】

【作用】従来では、厚膜（たとえば120 $\mu\text{m}$ 超）のグリーンシートを、水系誘電体塗料で得ることは困難であると考えられていた。したがって、こうした厚膜のグリーンシートを得るには、有機溶剤系誘電体塗料を用いることを余儀なくされていた。しかしながら、有機溶剤系誘電体塗料を用いた場合、有機溶剤にかかるコストや大気汚染の問題など、種々の不都合を生じうる。

【0017】本発明者らは、塗料が塗布される基体に着目し、これについて鋭意検討した結果、水系誘電体塗料を用いても厚膜のシートを成形できることを見出し、本発明に到達した。

【0018】本発明に係るセラミックグリーンシートの製造方法、およびセラミック電子部品の製造方法では、セラミックグリーンシートを成形する際の誘電体塗料を塗布する媒体に特定の基体を用いる。特定の基体を用いることで、水系誘電体塗料を用いた場合でも当該塗料中の水分が蒸発する乾燥速度が早められ、シート成形時の塗工性が向上する。このため、水系誘電体塗料によっても、必要とされる十分な強度および形状を持つ十分に厚膜（好ましくは120 $\mu\text{m}$ 超、より好ましくは140 $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは160 $\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは250 $\mu\text{m}$ 以上）のセラミックグリーンシートを、クラックを生じさせることなく成形することが可能になる。

【0019】すなわち本発明によれば、水系誘電体塗料による厚膜グリーンシートの成形が可能となる。

【0020】セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品などが例示される。

【0021】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0022】図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2は基体の透水率とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフ、図3は基体の気孔径とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフ、図4は基体の気孔量とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフである。

【0023】図1に示すように、セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1は、層間誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0.6~5.6mm)×(0.3~5.0mm)×(0.3~1.9mm)程度である。

【0024】内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端面の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0025】コンデンサ素子本体10において、内部電極層3および層間誘電体層2の積層方向の両外側端部には、外側誘電体層2aが配置してあり、素子本体10の内部を保護している。

【0026】層間誘電体層2および外側誘電体層2aの組成は、本発明では特に限定されないが、たとえば以下の誘電体磁器組成物で構成される。本実施形態の誘電体磁器組成物は、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどを含む主成分を有する。

【0027】本実施形態の誘電体磁器組成物には、前記主成分の他に各種副成分が含有してあってもよい。誘電体磁器組成物中に主成分と共に含まれる副成分としては、Sr、Y、Gd、Tb、Dy、V、Mo、Zn、Cd、Ti、Sn、W、Ba、Ca、Mn、Mg、Cr、SiおよびPの酸化物から選ばれる1種類以上を含む副成分が例示される。副成分を添加することにより、温度特性の向上や、低温焼成、信頼性の向上などを図ることができる。ただし、本発明では、層間誘電体層2の組成は、上記に限定されるものではない。

【0028】なお、図1に示す層間誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、本実施形態では、層間誘電体層2の厚みは、2μm~50μm程度である。また、外側誘電体層2aの厚みは、たとえば100μm~数百μm程度である。

【0029】内部電極層3に含有される導電材は、特に限定されないが、層間誘電体層2の構成材料が還元性を有するため、卑金属を用いることができる。卑金属としては、Ni、Cu、Ni合金またはCu合金が好ましい。内部電極層3の主成分をNiにした場合には、誘電体が還元されないように、低酸素分圧（還元雰囲気）で焼成するという方法がとられている。一方、誘電体は還元されないようにその組成比をストイキオ組成からずらす等の手法がとられている。内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常0.5~5μm、好ましくは1~2.5μm程度である。

【0030】外部電極4に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、好ましくは10~50μm程度である。

【0031】次に、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

【0032】本実施形態では、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0033】まず、誘電体層用ペーストを準備する。本実施形態では、誘電体層用ペーストは、誘電体原料と、バインダ樹脂と、溶剤水とを少なくとも有する水系誘電体塗料で構成される。この塗料には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、湿潤剤などが添加される。

【0034】この誘電体層用ペーストを用いて、図1に示す層間誘電体層2および外側誘電体層2aを成形することができるが、本発明では、特に厚膜（たとえば120μm超）のグリーンシートを製造する場合を想定しているので、以下の説明では、特に、膜厚が厚い外側誘電体層2aを成形する場合を主として説明する。

【0035】誘電体原料としては、前述した誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分を構成する原料と、副成分を構成する原料とが用いられる。

【0036】主成分を構成する原料としては、Ti、Ba、Sr、Ca、Zrの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。副成分を構成する原料としては、Sr、Y、Gd、Tb、Dy、V、Mo、Zn、Cd、Ti、Sn、W、Ba、Ca、Mn、Mg、Cr、Si、LiおよびPの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上、好ましくは3種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【0037】これらの原料粉末は、通常、平均粒子径0.005~5μm程度のものが用いられる。このよう

な原料粉末から誘電体原料を得るには、例えば下記のようにすればよい。まず、出発原料を所定の量比に配合し、例えば、ボールミル等により湿式混合する。次いで、スプレードライヤー等により乾燥させ、その後仮焼し、主成分を構成する上記式の誘電体酸化物を得る。なお、仮焼は、通常500~1300℃、好ましくは500~1000℃、さらに好ましくは800~1000℃にて、2~10時間程度、空気中にて行う。次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉砕し、誘電体原料を得る。副成分と、焼結助剤(SiO<sub>2</sub>、またはLi<sub>2</sub>Oなど)とは、それぞれ主成分とは別に仮焼きし、得られた誘電体原料に混合される。

【0038】水系誘電体塗料中の誘電体原料の含有量は、55~75重量%程度とすればよい。

【0039】バインダ樹脂としては、水溶性バインダであれば特に限定されず、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリビニルアセタール、水溶性ポリビニルブチラール、水溶性ウレタン樹脂などが例示される。誘電体原料100重量部に対するバインダ樹脂の重量割合は、4~8重量部程度とすればよい。

【0040】可塑剤としては、水溶性バインダに柔軟性を付与するものであれば、特に限定されず、たとえばトリエタノールアミン(TEA)、ポリエチレングリコール(PEG)、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチルプロパンなどが例示される。バインダ樹脂100重量部に対する可塑剤の重量割合は、50~150重量部程度とすればよい。

【0041】分散剤としては、粉体粒子を凝縮させないように分散させるものであれば特に限定されず、たとえばポリカルボン酸アンモニウム塩、アリルエーテルコポリマー、ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ポリエチレングリコール型ノニオン系分散剤などが例示される。誘電体原料100重量部に対する分散剤の重量割合は、0.1~2重量部程度とすればよい。

【0042】湿潤剤としては、粉体粒子と分散媒の濡れ性を向上させるものであれば特に限定されず、たとえばポリエチレングリコール型ノニオン系湿潤剤、スルホン酸型アニオン系湿潤剤などが例示される。誘電体原料100重量部に対する湿潤剤の重量割合は、0.1~2重量部程度とすればよい。

【0043】上述した誘電体原料と、バインダ樹脂と、可塑剤と、分散剤と、湿潤剤と、溶剤水とは、例えばボールミル等で混合してペースト(スラリー)化される。なお、混合に際し、誘電体原料と分散剤と湿潤剤とを少量の溶剤水で一次混合し、その後、バインダ樹脂と可塑剤と残りの溶剤水とを、二次混合することにより、水系誘電体塗料で構成される誘電体層用ペーストを得ても良い。

【0044】本発明では、誘電体層用ペーストをシート

化するために用いる基体は、下記特性の少なくともいずれかを満足する。

【0045】好ましくは、下記特性の全てを満足する。

【0046】透水率:  $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  超  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満、好ましくは  $0.01\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  以上  $2\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  未満。

気孔径:  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  超  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満、好ましくは  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $11\text{ }\mu\text{m}$  未満。

気孔量:  $0.05\text{ cc/g}$  超  $0.63\text{ cc/g}$  未満、 $0.1\text{ cc/g}$  以上  $0.63\text{ cc/g}$  未満。

【0047】基体の透水率が  $0\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  であると、基体から水分が透過せず、乾燥しにくくなるため、厚膜(たとえば  $120\text{ }\mu\text{m}$  超)のシート成形を行うとクラックが発生してしまう。基体の透水率が大きすぎると、基体を水分が透過し易くなり、塗料の乾燥速度が早くなるため、厚膜のシート成形を行うと、クラックが発生するか、あるいは塗料そのものが基体を通過してしまい、塗料の塗布が困難になる。

【0048】基体の気孔径が小さすぎると、基体から水分が透過せず、乾燥しにくくなるため、厚膜(たとえば  $120\text{ }\mu\text{m}$  超)のシート成形を行うとクラックが発生してしまう。基体の気孔径が大きすぎると、基体を水分が透過し易くなり、塗料の乾燥速度が早くなるため、厚膜のシート成形を行うと、クラックが発生するか、あるいは塗料そのものが基体を通過してしまい、塗料の塗布が困難になる。

【0049】基体の気孔量が小さすぎると、基体から水分が透過せず、乾燥しにくくなるため、厚膜(たとえば  $120\text{ }\mu\text{m}$  超)のシート成形を行うとクラックが発生してしまう。基体の気孔量が大きすぎると、基体を水分が透過し易くなり、塗料の乾燥速度が早くなるため、厚膜のシート成形を行うと、クラックが発生するか、あるいは塗料そのものが基体を通過してしまい、塗料の塗布が困難になる。

【0050】このような特定の特性を有する基体としては、市販品を用いてもよく、たとえば、王子製紙社製の「ハイニーズ紙(透水率:  $0.42\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、気孔径:  $5.00\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量:  $0.45\text{ cc/g}$ )」; 王子製紙社製のCH185(透水率:  $2.00\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、気孔径:  $11.00\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量:  $0.63\text{ cc/g}$ )上に、PVB系樹脂塗料(エスレックKX-1、積水化学工業社製)を塗布した「CH185紙処理(透水率:  $0.053\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、気孔径:  $3.65\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量:  $0.34\text{ cc/g}$ )」; 帝人社製の「ソルボア(透水率:  $0.022\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、気孔径:  $3.00\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量:  $0.20\text{ cc/g}$ )」; 帝人社製のソルボア(透水率:  $0.022\text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 、気孔径:  $3.00\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量:  $0.20\text{ cc/g}$ )上に、PVB系樹脂塗料(エスレックKX-1、積水化学工業社製)を塗布し

た「ソルボア処理（透水率： $0.010\text{ g/cm}^2$ ・S、気孔径： $1.40\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔量： $0.10\text{ cc/g}$ ）」；などが例示される。

【0051】本発明では、このような特定の基体上に、たとえばドクターブレード法、グラビア法、スプレー法、ロール法、ノズル法、ワイヤ法など各種塗布方法により、誘電体層用ペーストを所定厚みに塗布し、乾燥させてシート化する。

【0052】シートを乾燥させるための乾燥炉の内部温度は、好ましくは $25^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 、である。乾燥温度が低すぎると、乾燥に時間を要し、乾燥温度が高すぎると、シートにクラックが入りやすい傾向にある。

【0053】乾燥温度勾配は、 $7.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 未満、好ましくは、 $0.7^\circ\text{C}/\text{分}\sim 1.7^\circ\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは $0.7^\circ\text{C}/\text{分}\sim 1.07^\circ\text{C}/\text{分}$ である。グリーンシートは、コンベアなどの搬送手段により乾燥炉内に入れられる。その搬送速度が早すぎると、単位時間当たりのグリーンシートの乾燥温度勾配が上昇し、水分蒸発が急激に生じ、シートにクラックが入りやすい傾向にある。また、搬送速度が遅すぎると、単位時間当たりのグリーンシートの乾燥温度勾配は、低下してクラックは生じにくくなるが、生産性が低下する傾向にある。

【0054】乾燥時間は、好ましくは、 $15\text{分}\sim 65\text{分}$ 、さらに好ましくは $30\text{分}\sim 65\text{分}$ である。乾燥時間が短すぎると、単位時間当たりのグリーンシートの乾燥温度勾配が上昇し、水分蒸発が急激に生じ、シートにクラックが入りやすい傾向にある。また、乾燥時間が長すぎると、生産性が低下する傾向にある。

【0055】上記のようにして成形されたグリーンシートは、図1に示す外側誘電体層2aを構成する部分であり、好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 超、より好ましくは $140\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $160\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する。

【0056】この外側誘電体層用グリーンシートとは別に、 $2\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度に薄く成形された層間誘電体層用グリーンシートの表面には、図1に示す内部電極層3となる内部電極層用ペーストが所定パターンで塗布乾燥される。

【0057】内部電極層用ペーストは、内部電極層3（図1参照）を形成するためのものであり、上述した導電材などと、有機ビヒクルとを混練して調製される。

【0058】内部電極層用ペーストを製造する際に用いる導電材は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導電材の平均粒子径は、通常 $0.1\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものを用いればよい。

【0059】内部電極層用ペーストが塗布された層間誘電体層用グリーンシートを交互に積層すると共に、その積層方向の外側両端部に、外側誘電体層用グリーンシ

トを単層または複層で積層する。

【0060】次に、このようにして得られた積層体を、所定の積層体サイズに切断し、グリーンチップとした後、脱バインダ処理および焼成を行う。そして、誘電体層2および2aを再酸化させるため、熱処理を行う。

【0061】脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度： $5\sim 300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、特に $10\sim 50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、

保持温度： $200\sim 400^\circ\text{C}$ 、特に $250\sim 350^\circ\text{C}$ 、

保持時間： $0.5\sim 20\text{時間}$ 、特に $1\sim 10\text{時間}$ 、

雰囲気ガス：加湿した $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ との混合ガス。

【0062】焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度： $50\sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、特に $200\sim 300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、

保持温度： $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 、特に $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 、

保持時間： $0.5\sim 8\text{時間}$ 、特に $1\sim 3\text{時間}$ 、

冷却速度： $50\sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、特に $200\sim 300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、

雰囲気ガス：加湿した $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ との混合ガス等。

【0063】ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-2}\text{ Pa}$ 以下、特に $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$ にて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0064】このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは $1000^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体原料の酸化が不十分のために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは $10^{-3}\text{ Pa}\sim 1\text{ Pa}$ 、より好ましくは $10^{-2}\text{ Pa}\sim 1\text{ Pa}$ である。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。

【0065】そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

保持時間： $0\sim 6\text{時間}$ 、特に $2\sim 5\text{時間}$ 、

冷却速度： $50\sim 500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、特に $100\sim 300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、

雰囲気用ガス：加湿した $\text{N}_2$ ガス等。

【0066】なお、 $\text{N}_2$ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場

合、水温は0〜75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気としてもよい。

【0067】このようにして得られた焼結体（素子本体10）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> との混合ガス中で600〜800℃にて10分間〜1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じて、外部電極4上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様に調製すればよい。

【0068】このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0069】本実施形態に係るセラミックグリーンシートの製造方法、および積層セラミックコンデンサの製造方法では、水系誘電体塗料の塗布媒体として特定の基体を用いるので、水系溶剤を用いながら、必要とされる十分な強度および形状を持つ十分に厚膜（好ましくは120μm超、より好ましくは140μm以上、さらに好ましくは160μm以上、特に好ましくは250μm以上）のセラミックグリーンシートを、クラックを生じさせることなく成形することが可能になる。したがって、図1に示すコンデンサ1における外側誘電体層2aを形成するためには、多数の薄厚のグリーンシートを積層する必要がなくなり、製造工程の削減および製造コストの削減に寄与する。

【0070】しかも本実施形態によれば、セラミックグリーンシートを製造するに際して有機溶剤を用いないので、有機溶剤を使用することによる種々の不都合を防止することができる。

【0071】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0072】たとえば、上述した実施形態では、特定の基体を用いて外側誘電体層2aを成形しているが、必要に応じて層間誘電体層2の成形に用いてもよい。

【0073】また、たとえば、本発明の特定の基体を用いて製造されるセラミック電子部品としては、図1に示すように、内部電極層3が多数積層してある積層セラミックコンデンサに限定されない。図1では、内部電極層3が多数積層してあるが、内部電極が1対のみ、または複数対のみしか積層されないコンデンサやその他の電子部品もある。その場合にも、外側誘電体層2aの厚みを、十分な厚みとすることが必要であり、その部分を、多数のグリーンシートの積層体ではなく、単層または複数のグリーンシートの積層体で構成できることは、製造工数の削減および製造コストの削減に大きく寄与する。

【0074】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0075】実施例1

まず、出発原料母材として、BaTiO<sub>3</sub>（BT-05粉/堺化学工業（株）製）を用いた。BaTiO<sub>3</sub>の平均粒径は、0.86μm、比表面積は、BET値で2.3m<sup>2</sup>/gであった。この母材に対して、(Ba, Ca)SiO<sub>3</sub>：1.48重量%、Y：0.01重量%、MgCO<sub>3</sub>：0.72重量%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.13重量%、およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：0.045重量%を、各々ボールミルで16時間湿式粉碎し、誘電体原料を得た。

【0076】得られた誘電体原料を、下記に示される配合比にて、ジルコニア製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して塗料とした。すなわち、まず、得られた誘電体原料：100重量部と、ポリカルボン酸アンモニウム（分散剤/サンノブコ（株）製SN5468）：2重量部と、ポリエチレングリコール型ノニオン系湿潤剤（サンノブコ（株）製SNウェット366）：0.4重量部と、溶剤水（イオン交換水）：17.5重量部とを、ボールミルにより16時間、一次混合し、一次混合液を得た。次いで、ポリビニルアルコール（バインダ樹脂/（株）クラレ製PVA217Sの18%水溶液）：6重量部と、トリエタノールアミン（可塑剤/純正化学（株）製特級TEA）：5.5重量部と、溶剤水：27.3とを、前記一次混合液に、ボールミルにより16時間、二次混合し、水系誘電体塗料試料を得た。

【0077】ステンレス板上に固定してある基体としてのハイニーズ紙（王子製紙社製、透水率：0.42g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径：5.00μm、気孔量：0.45cc/g）に、得られた塗料試料をバーコーターにて、種々の厚みで塗布した後、50℃で15分間乾燥させ、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。

【0078】塗布時の塗料漏れは、以下のように評価し

た。ステンレス板上に固定された基体に、塗料をパーコーターにて塗布し、室温で15分間放置した。その後、塗料が基体を透過してステンレス板に付着したものを、「塗料漏れ有り」として評価し、塗料が基体を透過せずステンレス板に付着していなかったものを、「塗料漏れ無し」として評価した。なお、塗料漏れの有無は、目視により行った。その結果、塗料漏れはなかった。

【0079】限界厚みは、以下のように判定した。基体上の塗布厚みを、50 $\mu$ m、100 $\mu$ m、120 $\mu$ m、140 $\mu$ m、160 $\mu$ m、180 $\mu$ mおよび250 $\mu$ mと変えていき、シート乾燥後の成膜の有無を評価した。ただし、クラックが発生した場合は限界厚みから除いた。なお、成膜可能な限界厚みの評価は、目視により行った。その結果、限界厚みは、160 $\mu$ mであった。

【0080】塗料の乾燥速度は、以下のように評価した。ステンレス板上に固定された基体に、塗料をパーコーターにて250 $\mu$ mの厚みになるように塗布し、50℃で5分間乾燥させた。ここで、厚さ250 $\mu$ mに相当する塗布直後の塗料重量をW1とし、乾燥後の塗料重量をW2とした場合の重量変化率 $(W1-W2/W1) \times 100$ を算出した。その結果、重量変化率は14.6%であった。

【0081】なお、基体の透水率は、基体を、タンク付きステンレスホルダーKST47(東洋濾紙社製)に挟み、水200gを0.1MPa加圧下で濾過したときの所要時間を測定し、これを単位面積当たりー単位時間当たり換算して透水率を算出した。基体の気孔径および気孔量は、水銀ポロシメータ(CE INSTRUMENTS社製、PASCAL140、PASCAL440)を用いて測定した。

#### 【0082】実施例2

基体として、CH185(王子製紙社製)上にPVB系樹脂塗料(エスレックKX-1、積水化学工業社製)を塗布したCH185紙処理(透水率:0.053g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:3.65 $\mu$ m、気孔量:0.34cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れはなかった。限界厚みは、180 $\mu$ mであった。塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率は12.5%であった。

#### 【0083】実施例3

基体として、ソルボア(帝人社製、透水率:0.022g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:3.00 $\mu$ m、気孔量:0.20cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様に

して、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れはなかった。限界厚みは、250 $\mu$ mであった。塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率は11.6%であった。

#### 【0084】実施例4

基体として、ソルボア(帝人社製)上にPVB系樹脂塗料(エスレックKX-1、積水化学工業社製)を塗布したソルボア処理(透水率:0.010g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:1.40 $\mu$ m、気孔量:0.10cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れはなかった。限界厚みは、140 $\mu$ mであった。塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率は10.1%であった。

#### 【0085】比較例1

基体として、PH50(北越製紙社製、透水率:8.00g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:30.00 $\mu$ m、気孔量:3.00cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れが生じ、限界厚みを判定することはできず、塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率も算出できなかった。

#### 【0086】比較例2

基体として、CH185(王子製紙社製、透水率:2.00g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:11.00 $\mu$ m、気孔量:0.63cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れはなかった。限界厚みは、100 $\mu$ mであった。塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率は16.0%であった。

#### 【0087】比較例3

基体として、セラピールBM-2(PETフィルム、東洋メタライジング社製、透水率:0g/cm<sup>2</sup>・S、気孔径:0.5 $\mu$ m、気孔量:0.05cc/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布時の塗料漏れ、限界厚み、および塗料の乾燥速度をそれぞれ評価した。その結果、塗料漏れはなかった。限界厚みは、120 $\mu$ mであった。塗料の乾燥速度に関する乾燥前後の重量変化率は9.0%であった。

【0088】これらの結果を、表1および図2~4に示す。

#### 【0089】

【表1】



表 1

	基体				評価		
	種類	透水率 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$	気孔径 $\mu\text{m}$	気孔量 $\text{cc}/\text{g}$	燃料補れ	限界成膜厚み $\mu\text{m}$	重量変化率 %
実施例1	ペーパー紙	0.420	5.00	0.45	無し	160	14.8
実施例2	CH185紙処理	0.053	3.65	0.34	無し	180	12.3
実施例3	YAG7	0.022	3.00	0.20	無し	250	11.6
実施例4	YAG7処理	0.010	1.40	0.10	無し	140	10.1
比較例1	PE150	2.000	50.00	3.00	有り	—	—
比較例2	CH185	2.000	11.00	0.63	無し	100	16.0
比較例3	PETフィルム	4.000	0.50	0.05	無し	120	9.0

【0090】表1および図2より、基体の透水率が $0 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 超 $2 \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 未満の場合に、水系のセラミックグリーンシートを厚膜（ $120 \mu\text{m}$ 超）にできることが確認できた。表1および図3より、基体の気孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 超 $11 \mu\text{m}$ 未満の場合に、水系のセラミックグリーンシートを厚膜（ $120 \mu\text{m}$ 超）にできることが確認できた。表1および図4より、基体の気孔量が $0.05 \text{ cc}/\text{g}$ 超 $0.63 \text{ cc}/\text{g}$ 未満の場合に、セラミックグリーンシートを厚膜（ $120 \mu\text{m}$ 超）にできることが確認できた。すなわち、本実施例のように、特定の基体を用いれば、水系誘電体塗料によっても厚膜のグリーンシートを成形できることが確認できた。

【0091】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、水系溶剤を用いてもクラックを発生させることなくシートの厚膜化が可能なセラミックグリーンシートの製造方法、セラミック電子部品の製造方法、およびセラミックグリーンシート製造用基体を提供することができ \*

＊る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

【図2】 図2は基体の透水率とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフである。

【図3】 図3は基体の気孔径とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフである。

【図4】 図4は基体の気孔量とグリーンシートの限界成膜厚みとの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1… 積層セラミックコンデンサ

2… 層間誘電体層

2a… 外側誘電体層

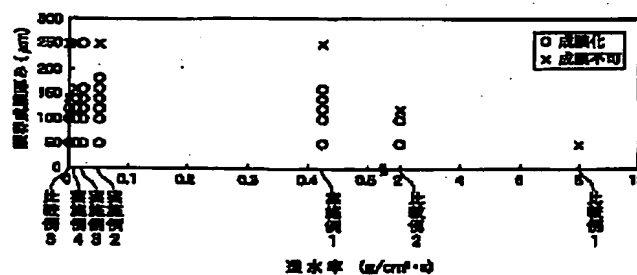
3… 内部電極層

4… 外部電極

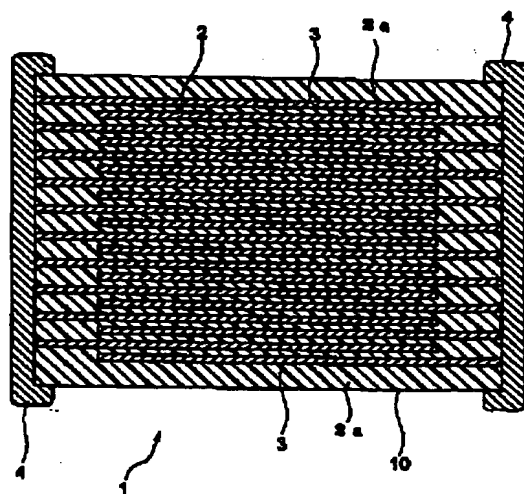
10… コンデンサ素子本体

【図2】

図 2

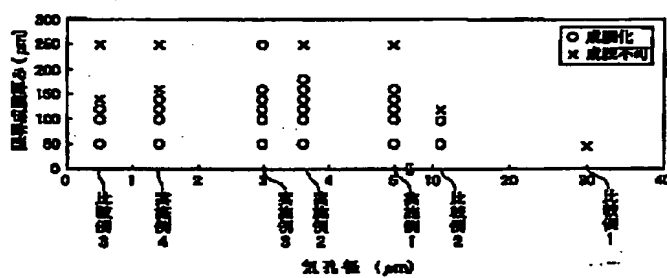


【図1】



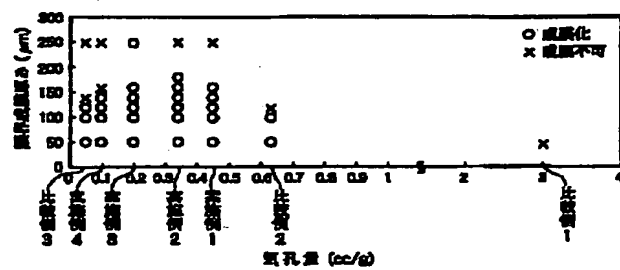
【図3】

図 3



【図4】

図 4



## フロントページの続き

(72)発明者 内田 知子  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内  
(72)発明者 佐藤 茂樹  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 4C030 AA04 AA07 AA10 AA12 AA16  
AA19 AA22 AA37 BA09 CA08  
CA14 GA20  
4C031 AA03 AA04 AA06 AA08 AA11  
AA16 AA30 BA09 CA08 GA04  
GA06  
4C052 DA02 DB02 DB10  
5E001 AB03 AC04 AD04 AE00 AH09  
AJ02  
5E082 AB03 FC26 FC41 KK01 LL02